

출력 일자: 2003/6/2

발송번호 : 9-5-2003-020857067

수신 : 서울 중구 순화동 1-170 에이스타워 4층

발송일자 : 2003.05.31

신영무 귀하

제출기일 : 2003.07.31

100-712

특허청 의견제출통지서

출원인 명칭 한국전자통신연구원 (출원인코드: 319980077638)

주소 대전 유성구 가정동 161번지

대리인 성명 신영무

주소 서울 중구 순화동 1-170 에이스타워 4층

출원번호 10-2001-0047186

발명의 명칭 이온 교환법을 이용한 평면형 광도파로 제조 방법

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다. (상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제14항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아래]

1. 본원 발명의 청구범위 제1항 내지 제14항에 기재된 발명은 이온 교환법을 이용한 평면형 광도파로 제조방법에 관한 것으로, 유리 기판 표층부의 굴절율을 이온 교환 방법으로 상기 유리 기판의 굴절율보다 높게 만드는 단계, 상기 유리 기판의 표층부를 패터닝하여 광도파로를 형성하는 단계, 상기 광도파로를 포함하는 전체 구조 상부에 클래딩을 형성하는 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하고 있으나, 이를 일본 공개특허공보 평5-66435호(1993.3.19.공개)와 국내 공개특허공보 특1996-8362호(1996.3.22.공개)와 대비하여 볼 때, 기판 상에 자외선 경화수지와 비선형 광학 특성을 갖는 고분자를 도포하고, UV로 임의의 패턴에 노광하고 반응성 이온 에칭에 의하여 제작되는 비선형 광학 소자의 제작방법은 상기 평5-66435호에, 박막 형태의 고분자 양이온 교환 수지에 이온교환 방법을 이용하는 평면 도파로의 제작방법은 상기 특1996-8362호에 각각 기재되어 있어, 본원은 당업자가 상기 인용발명들에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 정도의 것으로 판단됨. 끝.

[첨부]

첨부 1 일본공개특허공보 평05-066435호(1993.03.19) 1부

첨부2 한국공개특허공보 1996-8362호(1996.03.22) 1부 끝.

2003.05.31

특허청

심사4국

전기심사담당관실

심사관 정소연



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-066435
 (43)Date of publication of application : 19.03.1993

(51) Int. Cl. G02F 1/35
 G02B 6/12

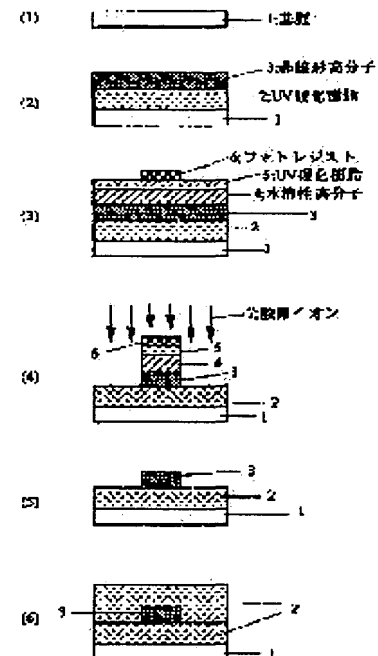
(21)Application number : 03-254352 (71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
 <NTT>
 (22)Date of filing : 06.09.1991 (72)Inventor : HIKITA MAKOTO
 SHUDO YOSHITO
 KAINO TOSHIKUNI
 TOMARU AKIRA
 AMANO MICHİYUKI

(54) PRODUCTION OF NONLINEAR OPTICAL ELEMENT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the method for working a channel waveguide without deteriorating quadratic nonlinear characteristics in the production process for the channel waveguide.

CONSTITUTION: The process for producing the channel type optical waveguide consisting of a high-polymer material exhibiting the nonlinear optical characteristics as a core and a high polymer having the refractive index slightly smaller than the refractive index of the core as a clad consists in producing the above-mentioned waveguide by applying a UV curing resin 2 on an arbitrary substrate 1, then applying a high polymer 3 exhibiting the nonlinear optical characteristics thereon, applying a water-soluble high polymer 4 to allow spin coating thereon, applying a UV curing resin 5 or providing a metallic film, further, applying a resist 6, subjecting the resist to exposing and developing to arbitrary patterns by using UV rays, etching the layers down to the nonlinear high-polymer layer by reactive ion etching using the patterned resist as a mask, lifting off the layers upper than the water-soluble high polymer 4 with water and applying a UV curing resin.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.1998
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number] 3057621

[Date of registration] 21.04.2000

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-66435

(43)公開日 平成5年(1993)3月19日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 2 F 1/35

G 0 2 B 6/12

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7246-2K

M 7036-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-254352

(22)出願日 平成3年(1991)9月6日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 正田 真

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 首藤 義人

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 戒能 俊邦

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 雨宮 正季

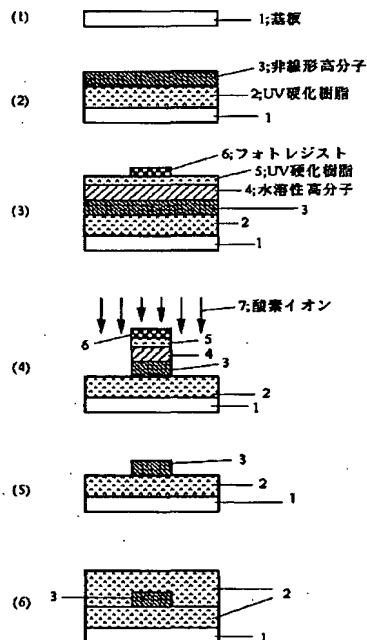
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非線形光学素子の作製方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】チャネル導波路の作製プロセスにおいて、2次の非線形特性を劣化させることなくチャネル導波路の加工を行なう方法を提供する。

【構成】非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板1上に紫外線硬化樹脂2を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子3を塗布し、次にスピコート可能な水溶性高分子4を塗布し、次に紫外線硬化樹脂5を塗布しまたは金属膜を設け、さらに、レジスト6を塗布し、紫外線を用いて任意のパタンに露光現像し、パタン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、前記水溶性高分子4より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャンネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外線硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次にスピンコート可能な水溶性高分子を塗布し、次に紫外線硬化樹脂を塗布し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のボタンに露光現像し、ボタン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、前記水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする非線形光学素子の作製方法。

【請求項2】非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャンネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外線硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次にスピンコート可能な水溶性高分子を塗布し、次にアルミニウムなどの金属を蒸着あるいはスパッタリングなどにより積層し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のボタンに露光現像し、ボタン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、前記水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする非線形光学素子の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非線形性を有する高分子をコアとした光非線形チャンネル導波路の作製方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び問題点】光非線形材料を用いた代表的な応用として、2次非線形感受率の大きな材料を用いた電気光学素子があり、能動素子として光集積回路に組み入れられることが期待されている。2次の非線形性に起因する1次電気光学効果（ポッケルス効果）を示す材料としては、磷酸2水素カリウム（ KH_2PO_4 ）やニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 ）などの無機物が知られていたが、近年、これらの材料に比べ大きな電気光学定数や、より速い応答性を示す有機結晶材料が見いだされてきた。しかし、有機結晶材料は、一般に脆く、加工性に劣るため電気光学素子作製には困難さが伴っていた。

【0003】これに対し、成形加工性に優れた高分子材料の主鎖に2次非線形材料を結合させ、スピンコート法などにより容易に薄膜作製を可能にすることができる材料が開発された。代表的な材料としてポリメチルメタクリレート（PMMA）の主鎖にアゾ色素を結合したものが知られている。これらの材料を電気光学素子として使用する場合、上記材料をコアとし、上記材料より屈折率

の僅かに小さな材料をクラッドとしたチャンネル型導波路にして使用すると様々な応用展開がはかれ、さらに有利である。

【0004】従来行なわれていた非線形高分子チャンネル導波路の作製工程を図3に示す。ここでは、光透過性が優れていることで知られているPMMAをクラッドとして使用した場合について図3に従って従来技術を説明する。まず、任意の基板15上（（1）工程）にクラッドとなるPMMA16をスピンコートにより塗布し、充分乾燥する。次に、コアとなる2次非線形材料を含む高分子層17をスピンコートする（（2）工程）。

【0005】このとき、下層のPMMA16と非線形高分子17がインターミキシングしないようにする必要がある。しかし、非線形高分子17の溶媒がPMMA16の良溶媒のときは、非線形高分子17とPMMA16のインターミキシングが起こり、境界が明瞭でなくなり問題点となっていた。

【0006】次に、上部クラッド層としてPMMA18をスピンコートする。この場合にも、非線形高分子17の溶媒がPMMA18の良溶媒であれば、インターミキシングの問題が起こる。次に熱硬化樹脂19をスピンコートし、200℃程度でベーキングをし、次に、シリコン系フォトリソレジスト20をスピンコートし、マスクを介して紫外線露光し、レジスト20を任意のボタンに現像する（（3）工程）。このレジストボタンをマスクとして、反応性リアクティブイオンエッチング（酸素イオン21）によりコア層17まで高分子層をエッチングする（（4）工程）。次に、エッチングによりむき出しになったコア層の側壁をクラッド材料で覆うため、PMMA16をスピンコートする（（5）工程）。

【0007】最後にPMMAをスピンコートする工程の前にレジスト20や熱硬化樹脂19を取り除くことが望ましいが、レジスト20を剥離する工程で、形成したチャンネル導波路の側面を強アルカリ溶液か強酸溶液に浸すことが必要になる。このときアゾ色素が酸またはアルカリに犯され、2次の非線形特性が著しく劣化するため、従来は、レジスト20の剥離ができなかった。従って、従来は、レジスト20を剥離しないまま、チャンネル導波路を作製していた。

【0008】

【発明の目的】本発明の目的は、チャンネル導波路の作製プロセスにおいて、レジストを剥離する工程で、酸やアルカリを用いず、中性の水のみでレジストの剥離を行なう方法により、2次の非線形特性を劣化させることなくチャンネル導波路の加工を行なう方法を提供することにある。

【0009】

【問題点を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明による非線形光学素子の作製方法は、非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅か

に屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャンネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外線硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次に水溶性高分子を塗布し、次に紫外線硬化樹脂を塗布し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のボタンに露光現像し、ボタン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする。

【0010】また本発明の第二の非線形光学素子の作製方法によれば、非線形光学特性を示す高分子材料をコアとし、コアより僅かに屈折率の小さな高分子をクラッドとするチャンネル型光導波路を作製する工程において、任意の基板上に紫外線硬化樹脂を塗布し、次に非線形光学特性を示す高分子を塗布し、次に水溶性高分子を塗布し、次にアルミニウムなどの金属を蒸着あるいはスパッタリングなどにより積層し、さらに、レジストを塗布し、紫外線を用いて任意のボタンに露光現像し、ボタン化されたレジストをマスクとして、反応性イオンエッチングにより非線形高分子の層までエッチングし、その後、水溶性高分子より上の層を水でリフトオフし、その後、紫外線硬化樹脂を塗布して作製することを特徴とする。

【0011】本発明を図面にに基づき、さらに詳しく説明する。

【0012】図1は本発明の第一の作製方法を示す工程図であるが、この図より明らかなように、基板1

((1) 工程) の上に、クラッド材となる紫外線(UV)硬化樹脂2をスピンコートし、UVを照射し硬化させ、次に、有機溶媒に溶かした2次非線形高分子3をスピンコートし乾燥する((2) 工程)。次に例えば、水に溶かしたポリビニルアルコール(PVA)4をスピンコートし、さらに、UV硬化樹脂5をスピンコートし、UVを照射し樹脂を硬化した後、シリコン系ポジレジスト6をスピンコートで塗布し、任意のボタンに露光現像をする((3) 工程)。このとき、現像液は、アルカリ溶液を用いるが、非線形高分子と直接接触することはないため、非線形高分子に影響は与えない。

【0013】次に、レジストをマスクとして、酸素雰囲気中で、反応性リアクティブイオンエッチングを行ない、酸素イオン7により、非線形高分子3の層までエッチングする((4) 工程)。比較的圧力の低い領域で酸素ガス7による反応性リアクティブイオンエッチングを行なうことにより基板面に対しほぼ垂直のエッチングが可能である。次に、エッチング後の基板1を蒸留水に浸すとPVA4が水に溶けるため、PVA4から上の部分が剥離される((5) 工程)。すなわち、リフトオフされる。この基板を乾燥し、UV樹脂2をスピンコートすると非線形高分子は単一の高分子クラッド材に覆われる

ことになる。

【0014】ここでは、レジストを塗布する前に、水溶性のPVAを塗布することにより、レジストを剥離する際、酸やアルカリを使用せずに水のみでレジストを剥離することができる。上述の例ではPVAを用いているが、薄膜化が容易な、すなわち、水溶液がスピンコート可能な水溶性高分子を使用することが望ましい。このような水溶性高分子としては、PVA以外にもポリメタクリル酸があり、PVAと同様に使用できる。

10 【0015】また、水溶性高分子の上に直接レジストを塗布すると現像の際、水溶性高分子も同時に溶けてしまうため、水に不溶でしかも、レジスト溶媒にも不溶の層が必要になる。第一の作製方法では、この条件を満足する高分子として、有機溶媒に溶解したUV硬化樹脂を用いた。UV硬化樹脂のかわりに、図2に示すようにアルミニウムなどの金属層12を蒸着などにより積層して使用してもよい。この場合、レジストをマスクとしてアルミニウムをエッチングし、続いて、水溶性高分子、非線形高分子とエッチングすることが必要になるが、非線形高分子の層までエッチングした後に、水溶性高分子から上の層を水でリフトオフできることに変わりはない。

20 【0016】アゾ色素などの色素分子を側鎖に結合した高分子は、モノクロルベンゼン、メチルエチルケトン、トルエンなどの有機溶媒に溶け易く、水には不溶のものが多く、従って、水溶性高分子は、非線形高分子の上に塗布しても非線形高分子とインターミキシングすることがないという利点もある。このように、非線形高分子のすぐ上にPVAなど水溶性高分子を塗布する工程を用いれば、非線形高分子のチャンネル導波路を作製する上で有利である。

【0017】以下、実施例に基づいて説明を行なう。

【0018】

【実施例1】図1に、本発明の第一の実施例の工程図を示す。

【0019】まずシリコン基板1上に((1) 工程)、アクリル系UV硬化樹脂2をスピンコート法により15 μm の厚さに塗布し、紫外線を15分照射した。次に、非線形高分子3として、アゾ色素を $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 含むPMMA (M. AMANO and T. Kaino, J. Appl. Phys., Vol. 68, p. 6024 (1990)) をモノクロルベンゼンに溶かした溶液をスピンコートにより、5 μm 塗布した

((2) 工程)。次に、5% PVA4水溶液をスピンコートにより、0.5 μm の厚さに塗布し、エチルアルコールに溶かしたUV硬化樹脂5を0.5 μm の厚さに塗布し、15分間紫外線7を照射した。次に、シリコン系フォトリソレジスト6を厚さ0.3 μm の厚さにスピンコートした。この基板を紫外線露光器を用い、露光し、現像し、幅5 μm の線に加工した((3) 工程)。このレジストボタンをマスクとして、反応性リアクティブイオンエッチング装置内で、酸素雰囲気中で酸素イオン7に

より、60分反応性リアクティブイオンエッチングを行ない、3の非線形高分子層までエッチングしたところ、ほぼ図1工程(4)のようなパターンが得られた。次に、蒸留水中に浸し、PVA4より上の部分をリフトオフした。次に、その上から、アクリル系硬化樹脂2を15 μ mスピンコートし、図1工程(6)のような構造の素子を作製した。

【0020】作製された素子を長さ10mmにカットし、ポーリング装置にいれ、140℃に加熱し、2MV/cmの電圧を加え、1分/℃で室温まで冷却した。次に、1.06 μ mのレーザーからファイバーを用いて100mWの光を導入して、第2高調波(SHG)の出力を測定し、SHGの変換効率 η (=SHG強度/入射パワー)を求めたところ、0.3%となり、高い値を得た。これは、水を用いたリフトオフにより非線形高分子材料にダメージを与えることなく、また、UV樹脂をクラッドに使用することによりコアとインターミキシングを起こさないチャネル型導波路を作製したからに他ならない。

【0021】

【実施例2】図2に、本発明の第二の実施例の工程図を示す。

【0022】シリコン基板8((1)工程)上に、アクリル系UV硬化樹脂9をスピンコート法により15 μ mの厚さに塗布し、紫外線を15分照射した。次に、非線形高分子10として、アゾ色素を $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 含むPMMAをモノクロルベンゼンに溶かした溶液をスピンコートにより、5 μ m塗布した。次に、5%PVA11水溶液をスピンコートにより、0.5 μ mの厚さに塗布した。次に、真空蒸着装置内に基板を入れてアルミニウム12を0.1 μ m積層した。次に、シリコン系フォトレジスト13を厚さ0.3 μ mの厚さにスピンコートした。この基板を紫外線露光器を用い、露光し、現像し、幅5 μ mの線に加工した((3)工程)。このレジストパターンをマスクとして、反応性リアクティブイオンエッチング装置内で、四塩化炭素中で3分、次に酸素雰囲気中で55分反応性リアクティブイオンエッチングを行ない、四塩化炭素イオン又は酸素イオン14で、線形高分子層10までエッチングしたところ、ほぼ図2(4)工程のようなパターンが得られた。次に、蒸留水中に浸し、PVA11より上の部分をリフトオフした((5)工程)。次に、その上から、アクリル系硬化樹脂を15 μ mスピンコートし、図2工程(6)のような構造の素子を作製した。

【0023】作製された素子を長さ10mmにカットし、ポーリング装置にいれ、140℃に加熱し、2MV/cmの電圧を加え、1分/℃で室温まで冷却した。次

に、1.06 μ mのレーザーからファイバーを用いて100mWの光を導入して、第2高調波(SHG)の出力を測定し、SHGの変換効率 η (=SHG強度/入射パワー)を求めたところ、実施例1と同様に0.25%となり、高い値を得た。これは、水を用いたリフトオフにより非線形高分子材料にダメージを与えることなく、また、UV樹脂をクラッドに使用することによりコアとインターミキシングを起こさないチャネル型導波路を作製したからに他ならない。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、非線形高分子のチャネル導波路を作製するにあたって、PVA等の水溶性高分子を非線形高分子の上に積層する工程を挿入することにより、非線形高分子層にダメージを与えずに、非線形素子を作製できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の請求項1、および、本発明の実施例1を示すものであって、非線形高分子を用いたチャネル導波路の作製工程図。

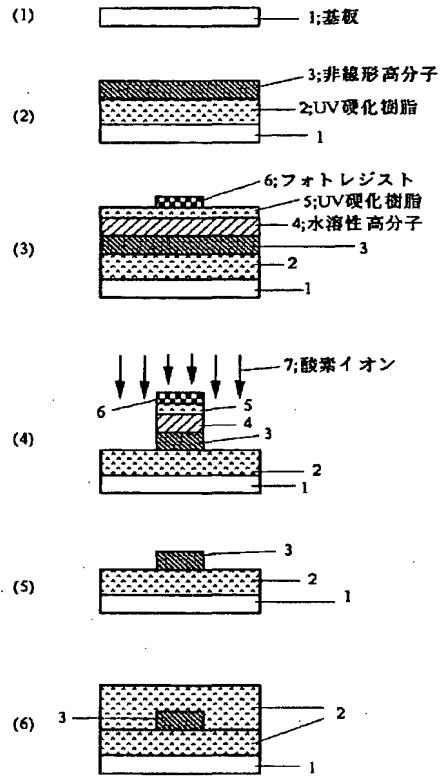
【図2】本発明の請求項2、および本発明の実施例2を示すものであって、非線形高分子を用いたチャネル導波路の作製工程図。

【図3】従来の非線形高分子を用いたチャネル導波路の作製工程図。

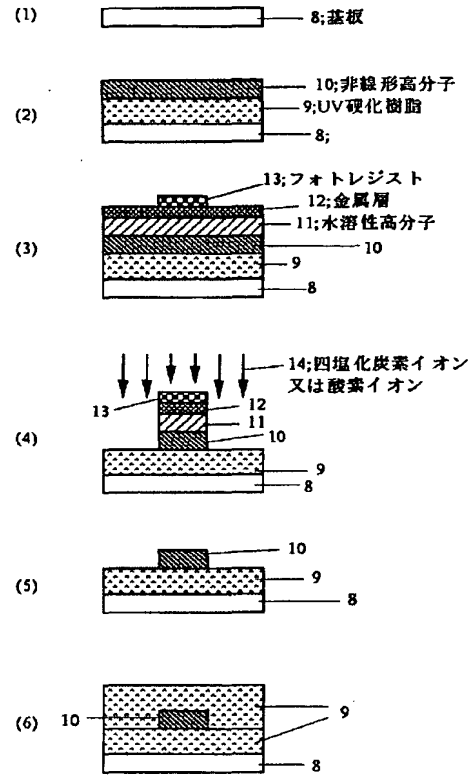
【符号の説明】

- | | |
|----|--------------------|
| 1 | 基板 |
| 2 | UV硬化樹脂 |
| 3 | 非線形高分子 |
| 4 | 水溶性高分子 |
| 5 | UV硬化樹脂 |
| 6 | フォトレジスト |
| 7 | 酸素イオン |
| 8 | 基板 |
| 9 | UV硬化樹脂 |
| 10 | 非線形高分子 |
| 11 | 水溶性高分子 |
| 12 | 金属膜 |
| 13 | フォトレジスト |
| 14 | 四塩化炭素イオンまたは酸素イオン |
| 15 | 基板 |
| 16 | ポリメチルメタクリレート(PMMA) |
| 17 | 非線形高分子 |
| 18 | PMMA |
| 19 | 熱硬化樹脂 |
| 20 | フォトレジスト |
| 21 | 酸素イオン |

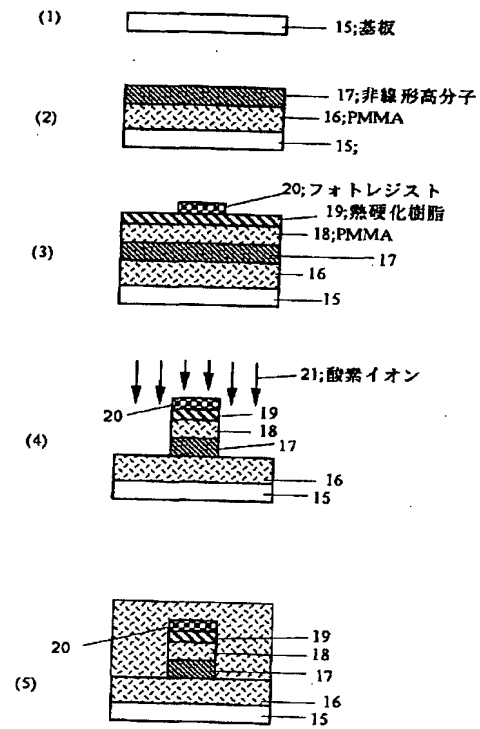
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 都丸 暁
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内

(72)発明者 天野 道之
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日
本電信電話株式会社内